

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年   3 月 2 8 日  
Date of Application:

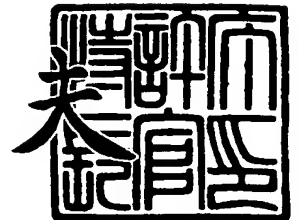
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 0 0 6 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 0 0 6 3 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   8 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 3 9 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04263

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤本 進二

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 記録材料用支持体およびこれを用いた感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に、蛍光増白剤を含有する蛍光増白剤含有層を有する記録材料用支持体であって、前記蛍光増白剤含有層と基材との間、および、前記蛍光増白剤含有層の前記基材が設けられていない側、の少なくともいずれかに、遮断層を有することを特徴とする記録材料用支持体。

【請求項 2】 前記遮断層が水溶性高分子を含有し、前記水溶性高分子は、ポリビニルアルコールおよびゼラチンのいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の記録材料用支持体。

【請求項 3】 前記遮断層は、層状無機化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の記録材料用支持体。

【請求項 4】 前記層状無機化合物は、水膨潤性合成雲母であることを特徴とする請求項 3 に記載の記録材料用支持体。

【請求項 5】 前記基材は、紙基体であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の記録材料用支持体。

【請求項 6】 前記紙基体は、両面に耐水性樹脂被覆層を有することを特徴とする請求項 5 に記載の記録材料用支持体。

【請求項 7】 前記蛍光増白剤は、水溶性であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の記録材料用支持体。

【請求項 8】 感熱記録材料用支持体であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の記録材料用支持体。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の記録材料用支持体上に、少なくとも 1 層の感熱記録層を有することを特徴とする感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録材料用支持体に関し、詳しくは、フルカラー感熱紙、インクジェット受像紙、静電記録用受像紙等を含む記録材料用支持体に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

サーマルヘッド等によって熱を供与し画像を記録する感熱記録材料は、その記録装置が簡便であり、信頼性が高く、また、メンテナンスが不要である等の利点が多いことから、近年めざましく発展している。上記感熱記録材料は、支持体上に発色成分として、例えば電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物とを、またはジアゾニウム塩化合物とカップラーとを含有する記録層を有し、発色成分の熱の供与によって進行する発色反応を利用して画像を記録するものである。

**【0003】**

近年、感熱記録材料等の記録材料の地肌白色度や耐光性の向上を目的とした記録材料に用いられる支持体（記録材料用支持体）の改良が多くなされている。このような例としては、蛍光増白剤を記録材料用支持体のポリエチレンラミネート層に含有させた写真用支持体等が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

しかし、かかる写真用支持体を感熱記録材料に用いると熱分解や黄変を引き起こすなどの問題があった。また、蛍光増白剤の耐光性も不十分であり、長時間の曝光によって蛍光を失う問題があった。このため、耐光性に優れ、感熱記録材料に用いた場合に優れた地肌白色度や地肌耐光性を発揮させることのできる記録材料用支持体の開発が切望されていた。

**【0004】****【特許文献1】**

特開平2-71256号公報

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

上記問題を解決すべく、第1の本発明の目的は、耐光性に優れ、記録材料の支持体として用いた際に記録材料の地肌白色度および地肌耐光性を向上させることのできる記録材料用支持体を提供することにある。

また、第2の本発明の目的は、定着性に優れ、地肌白色度が高く、優れた地肌耐光性を有する感熱記録材料を提供することにある。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】**

上記課題は下記的手段によって解決される。

<1> 基材上に、蛍光増白剤を含有する蛍光増白剤含有層を有する記録材料用支持体であって、前記蛍光増白剤含有層と基材との間、および、前記蛍光増白剤含有層の前記基材が設けられていない側、の少なくともいずれかに、遮断層を有することを特徴とする記録材料用支持体である。

**【0007】**

<2> 前記遮断層は水溶性高分子を含有し、前記水溶性高分子は、ポリビニルアルコールおよびゼラチンのいずれかであることを特徴とする上記<1>の記録材料用支持体である。

**【0008】**

<3> 前記遮断層は、層状無機化合物を含有することを特徴とする上記<1>または<2>の記録材料用支持体である。

**【0009】**

<4> 前記層状無機化合物は、水膨潤性合成雲母であることを特徴とする上記<3>の記録材料用支持体である。

**【0010】**

<5> 前記基材は、紙基体であることを特徴とする上記<1>～<4>の記録材料用支持体である。

**【0011】**

<6> 前記紙基体は、両面に耐水性樹脂被覆層を有することを特徴とする上記<5>の記録材料用支持体である。

**【0012】**

<7> 前記蛍光増白剤は、水溶性であることを特徴とする上記<1>～<6>の記録材料用支持体である。

**【0013】**

<8> 感熱記録材料用支持体であることを特徴とする上記<1>～<7>の記録材料用支持体である。

**【0014】**

< 9 > 上記< 1 >～< 8 >の記録材料用支持体上に、少なくとも 1 層の感熱記録層を有することを特徴とする感熱記録材料である。

【0015】

【発明の実施の形態】

《記録材料用支持体》

本発明の記録材料用支持体（以下、単に「本発明の支持体」と称する場合がある。）は、基材上に、蛍光増白剤を含有する蛍光増白剤含有層を有する記録材料用支持体であって、前記蛍光増白剤含有層と基材との間、および、前記蛍光増白剤含有層の前記基材が設けられていない側の少なくともいずれかに、遮断層を少なくとも 1 層有することを特徴とする。本発明の支持体は、遮断層を、（１）蛍光増白剤含有層と基材との間、および、（２）前記蛍光増白剤含有層の前記基材が設けられていない側、の少なくとも一方に設けることで、耐光性を向上させることができ、さらに、感熱記録材料用支持体として用いることで、感熱記録材料の地肌白色度および地肌耐光性を向上させることができる。これは、上記のように遮断層を設けることで酸素遮断能（ガス透過抑制効果）が向上し、蛍光増白剤含有層に含有される蛍光増白剤がガスに接しにくくなることで、蛍光増白剤の耐光性が向上するためだと推測される。

【0016】

本発明の支持体は、基材上に蛍光増白剤含有層と、遮断層と、をそれぞれ少なくとも 1 層有する。本発明の支持体の層構成について図 1 を用いて説明する。図 1 は、本発明の記録材料用支持体の層構成を示す概略断面図である。図 1（a）～（c）において、本発明の記録材料用支持体 10 は、基材 1 と、遮断層 2 と、蛍光増白剤含有層 3 とから構成される。図 1（a）は蛍光増白剤含有層 3 と基材 1 との間に遮断層 2 が設けられた態様を示し、図 1（b）は、蛍光増白剤含有層 3 の基材 1 が設けられていない側に遮断層 2 が設けられた態様を示す。また、図 1（c）は蛍光増白剤含有層 3 と基材 1 との間および蛍光増白剤含有層 3 の基材 1 が設けられていない側の両方に遮断層 2 が設けられた態様を示す。

【0017】

本発明の支持体としては、酸素遮断能を十分に発揮させ、耐光性をさらに向上

させる観点から、図 1 (c) に示すように、二層の遮断層で蛍光増白剤含有層を挟む態様が好ましい。

以下、本発明の支持体について詳述する。

#### 【0018】

##### < 蛍光増白剤含有層 >

本発明における蛍光増白剤含有層は少なくとも蛍光増白剤を含有し、バインダーとして、ゼラチンや合成高分子ラテックス、ニトロセルロース、ポリビニルアルコール等を好ましく用いることができる。中でも上記バインダーとしては、ゼラチン若しくはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、変性セルロース等の高分子が好ましい。

#### 【0019】

本発明における蛍光増白剤含有層の厚みは、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  が好ましく、さらに好ましくは  $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$  である。上記蛍光増白剤含有層の厚みが  $0.1 \mu\text{m}$  未満であると、十分な蛍光強度を得ることが難しくなることがあり、上記厚みが  $5 \mu\text{m}$  を超えると塗膜を形成する際の塗布、乾燥に負荷がかかり生産性が低下する場合がある。

#### 【0020】

##### ( 蛍光増白剤 )

本発明における蛍光増白剤含有層に含有される蛍光増白剤としては、例えば、K. V e e n - R a t a r a m a n n 編「合成色素の化学」( t h e C h e m i s t r y o f S y n t h e t i c D y e s ) V 巻第 8 章に記載されている化合物を用いることができる。より具体的にはスチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタルイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチリル系化合物などが挙げられる。

以下、上記蛍光増白剤について、その溶解性に従って水溶性蛍光増白剤と油溶性蛍光増白剤とに分けて説明する。

#### 【0021】

上記水溶性蛍光増白剤としては、例えば米国特許第 2, 933, 390 号、特公昭 48-30495 号、特開昭 55-135833 号等の各公報に掲げられた



ような水溶性基を有するスチルベン系増白剤を主に用いることができる。その中でも、特に水溶性ジアミノスチルベン化合物が好ましく用いられ、水溶性基としてスルホン基を有すれば更に良い。

特に、4, 4'-ジアミノスチルベンジスルホン酸誘導体をはじめとする蛍光増白剤は、例えば、化成品工業協会編「蛍光増白剤」（昭和51年8月発行）に記載されている通常の方法で合成することができる。

本発明に用いられる水溶性蛍光増白剤は、水溶液としてそのまま添加することができる。

#### 【0022】

上記油溶性蛍光増白剤としては、特に、英国特許第786, 234号に記載された置換スチルベン、置換クマリンや米国特許第3, 135, 762号に記載された置換チオフェン類などが有用であり、その他特公昭45-37376号、特開昭50-126732号各公報に開示されているような蛍光増白剤を有利に使用できる。

#### 【0023】

上記油溶性蛍光増白剤を用いる際には、乳化分散物として、または、ラテックス分散物として添加する方法が主に用いられる。

上記乳化分散の方法としては、例えば、上記油溶性蛍光増白剤を高沸点有機溶媒若しくは水不溶性ポリマーに溶解し、乳化分散することによって調製することができる。具体的には、英国特許第1072915号に例示されているような高沸点有機溶媒に油溶性蛍光増白剤を溶解し、これをゼラチン等の親水性コロイド中に界面活性剤と共に乳化分散する方法がある。上記高沸点溶媒としてはフタル酸エステル、リン酸エステル類の他、アミド化合物、安息香酸エステル類、置換パラフィン類なども用いることができる。また、上記高沸点有機溶媒の代わりに、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステルなどの水不溶性ポリマーを用いて、前述と同様にして乳化分散物を調製することもできる。

#### 【0024】

上記ラテックス分散物の調製の方法としては、油溶性蛍光増白剤をあらかじめモノマー中に溶解してから重合してラテックス分散物としたり、疎水性ポリマー

中に補助溶媒を用いて油溶性蛍光増白剤を含浸させてラテックス分散物としたりする方法がある。これらは、例えば、特開昭50-126732号、特公昭51-47043号、米国特許第3,418,127号、同3,359,102号、同3,558,316号、同3,788,854号などに開示されている。

#### 【0025】

本発明に好ましく使用される蛍光増白剤の具体的な化合物例としては、特許第2717869号公報に記載の化合物例K-1～k-57を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されることはない。

#### 【0026】

本発明における蛍光増白剤含有層に含有させる蛍光増白剤としては、親水性バインダーへの溶解性が高く、十分な蛍光強度を得やすいといったの観点から、水溶性の蛍光増白剤が好ましい。

上記蛍光増白剤の蛍光増白剤含有層中の含有量は、水溶性蛍光増白剤を用いる場合は、親水性ポリマーに対して0.5～40質量%が好ましく、5～20質量%がさらに好ましい。また、油溶性蛍光増白剤を用いる場合は、溶解させる高沸点有機溶剤、または水不溶性ポリマーに対して0.5～20質量%が好ましく、1～10質量%がさらに好ましい。

上記水溶性および油溶性蛍光増白剤の含有量がそれぞれ上記の範囲内にあると、濃度消光とよばれる蛍光強度の低下が起こりにくく、必要十分な蛍光強度を得ることができる。

#### 【0027】

(蛍光増白剤染着剤)

本発明においては、蛍光増白剤の他層への拡散防止や耐水性向上の観点から上記蛍光増白剤含有層中に、蛍光増白剤と共に蛍光増白剤染着剤を含有させることができる。上記蛍光増白剤染着剤としては、特公昭43-13498号、同43-22882号、米国特許第3,052,544号、同第3,666,470号、同第3,167,429号、同第3,168,403号、同第3,252,801号の各明細書に記載されているN-ビニルピロリドン系ポリマー、米国特許第2,448,507号、同第2,448,508号、同第2,721,852

号の各明細書に記載されているピリジン系ポリマー、米国特許第3,341,332号明細書に記載されているモルホリン系ポリマー、米国特許第3,006,762号明細書に記載されているオキサゾリジン系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー等を使用することができる。中でもビニルピロリドン、ビニルアルコールを含む水溶性、または水分散性樹脂が最も好ましい。

#### 【0028】

上記蛍光増白剤染着剤の本発明における蛍光増白剤含有層中の含有量としては、全ポリマー成分に対して5～100質量%が好ましく、中でも25～100質量%が特に好ましい。上記蛍光増白剤着色剤の含有量が上記の範囲内にあると、蛍光増白剤の染着性が十分達成され、白色度の低下や、イエロー濃度の低下が発生しにくくなる。

#### 【0029】

(その他)

本発明における蛍光増白剤含有層には、上記の他に、塗布時に発生する泡を消すために消泡剤を添加したり、または、液のレベリングを良くして塗布筋の発生を防止するために界面活性剤を添加したりする事も可能である。また、必要に応じて帯電防止剤を添加してもよく、さらに、蛍光増白剤含有層に白色顔料を添加して不透明にすることもできる。

#### 【0030】

<遮断層>

本発明における遮断層は少なくとも水溶性高分子を含有することが好ましく、さらに層状無機化合物を含有するのが好ましく、その他必要に応じて界面活性剤等の他の添加剤を含有していてもよい。

#### 【0031】

上記遮断層の厚みは、0.1～5 $\mu$ mが好ましく、0.5～3 $\mu$ mがさらに好ましい。遮断層の厚みが0.1 $\mu$ m未満の場合、十分なガス遮断性を発現させることが困難となり、耐光性が低下する場合がある。また、上記厚みが5 $\mu$ m以上の場合、塗膜を形成する際の塗布、乾燥に負荷がかかり、生産性が低下する場合がある。

**【0032】**

(水溶性高分子)

本発明における遮断層には、ガス透過性の低い高分子バインダーを含有することが好ましい。該高分子バインダーとしては、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂などを挙げることができるが、中でも、水溶性高分子が含有されることが好ましい。該水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール（アセトアセチル変性PVA、カルボキシ変性PVA、シラノール変性PVA等の変性PVAを含む）、ゼラチン、変性セルロース、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸共重合体、変性ポリアミド等が挙げられる。この中でも、上記遮断層に用いる水溶性高分子としては、ポリビニルアルコールおよびゼラチンのいずれかが好ましく、ポリビニルアルコールが特に好ましい。上記水溶性高分子として、ポリビニルアルコールおよびゼラチンを用いると耐光性をさらに向上させることができる。

**【0033】**

上記ポリビニルアルコールとしては、ポリビニルアルコールの他に、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミノ変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール、長鎖アルキルエーテル変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールが挙げられる。中でも、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールが特に好ましい。

**【0034】**

上記遮断層中における水溶性高分子の含有量としては、5%～100%が好ましく、10～95%がさらに好ましい。上記水溶性高分子の含有量が5%未満であると、安定で強じんな塗膜を形成することが困難となる場合がある。

**【0035】**

(層状無機化合物)

本発明における遮断層は、さらに層状無機化合物を含有することが好ましい。上記遮断層に層状無機化合物を含有すると、本発明の支持体の耐光性をさらに向上させることができる。

## 【0036】

上記層状無機化合物としては、膨潤性無機層状化合物が好ましく、これらの化合物としては、例えば、ベントナイト、ヘクトライト、サポナイト、ビーデライト、ノントロナイト、スチブンスイト、バイデライト、モンモリナイト等の膨潤性粘度鉱物類、膨潤性合成雲母、膨潤性合成スメクタイト等が挙げられる。これらの膨潤性無機層状化合物は1～1.5 nmの厚さの単位結晶格子層からなる積層構造を有し、格子内金属原子置換が他の粘土鉱物よりも著しく大きい。その結果、格子層は正荷電不足を生じ、それを補償するために層間に $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等の陽イオンを吸着している。これらの層間に介在している陽イオンは交換性陽イオンと呼ばれ、いろいろな陽イオンと交換する。特に層間の陽イオンが $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 等の場合、イオン半径が小さいため、層状結晶格子間の結合が弱く、水により大きく膨潤する。その状態でシェアーをかけると容易に劈開し、水中で安定したゾルを形成する。ベントナイトおよび膨潤性合成雲母はその傾向が強く本発明の目的には好ましい。本発明に用いる層状無機化合物としては、特に水膨潤性合成雲母が好ましい。

## 【0037】

上記水膨潤性合成雲母としては、 $\text{Na}$ テトラシクマイカ $\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2\text{Na}$ 、 $\text{Li}$ テニオライト $(\text{NaLi})\text{Mg}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2\text{Na}$ 、または $\text{Li}$ ヘクトライト $(\text{NaLi})_{1/3}\text{Mg}_{2/3}\text{Li}_{1/3}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2$ 等が挙げられる。

## 【0038】

本発明において好ましく用いられる水膨潤性合成雲母のサイズは厚さが1～50 nm、面サイズが1～20  $\mu\text{m}$ である。拡散制御のためには、厚さは薄ければ薄いほど良く、平面サイズは塗布面の平滑性および透明性を悪化しない範囲で大きいほど良い。従ってアスペクト比は100以上、好ましくは200以上、特に好ましくは500以上である。

## 【0039】

さらに、上記水膨潤性合成雲母の塗設量は、酸素透過抑制の観点から、0.02 g/ $\text{m}^2$ ～1 g/ $\text{m}^2$ が好ましく、0.05～0.6 g/ $\text{m}^2$ がさらに好ましい

## 【0040】

(その他)

本発明における遮断層には、上記の他に、塗布時に発生する泡を消すために消泡剤を添加したり、または、液のレベリングを良くして塗布筋の発生を防止するために活性剤を添加したりする事も可能である。また、必要に応じて帯電防止剤を添加してもよく、さらに、遮断層に白色顔料を添加して不透明にすることもできる。

## 【0041】

<基材>

本発明における基材としては、特に限定なく、紙基体、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、トリアセチルセルロース等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム等の合成樹脂支持体、板ガラス、金属板等を用いることができるが、取り扱い性、風合いなどの観点から紙基体が特に好ましい。上記紙基体としては、針葉樹、広葉樹等から選ばれる天然パルプを主原料に、必要に応じ、クレー、タルク、炭酸カルシウム、尿素樹脂微粒子等の填料、ロジン、アルキルケテンダイマー、高級脂肪酸、エポキシ化脂肪酸アミド、パラフィンワックス、アルケニルコハク酸等のサイズ剤、でんぷん、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリアクリルアミド等の紙力増強剤、硫酸バンド、カチオン性ポリマー等の定着剤等を添加したものを用いることができる。また、これに界面活性剤等の柔軟剤を添加してもよい。さらに、上記紙基体として、天然パルプに代えて合成パルプを使用した合成紙を使用してもよく、天然パルプと合成パルプとを任意の比率に混合したものを使用してもよい。上記紙基体としては、短繊維で平滑性が高くなる広葉樹パルプを用いるのが好ましい。また、使用するパルプ材の水度は、200～500ml (C. S. F) であるのが好ましく、300～400ml であるのがさらに好ましい。

## 【0042】

上記紙基体には、その他の成分として、サイズ剤、柔軟化剤、紙力剤、定着剤

等を添加してもよい。

上記サイズ剤としては、ロジン、パラフィンワックス、高級脂肪酸塩、アルケニルコハク酸塩、脂肪酸無水物、スチレン無水マレイン酸共重合物、アルキルケテンダイマー、エポキシ化脂肪酸アミド等が挙げられる。

#### 【0043】

上記柔軟化剤としては、無水マレイン酸共重合物とポリアルキレンポリアミンとの反応物、高級脂肪酸の4級アンモニウム塩等が挙げられる。

また、上記紙力剤としては、ポリアクリルアミド、スターチ、ポリビニルアルコール、メラミンホルムアルデヒド縮合物、ゼラチン等が挙げられる。

さらに、上記定着剤としては、硫酸バンド、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン等が挙げられる。その他、染料、蛍光染料、帯電防止剤等を必要に応じ添加してもよい。

#### 【0044】

本発明の支持体は、平面性、光沢感の付与、および耐水性の観点から、基材として原紙（紙基体）の両面に耐水性樹脂被覆層を設けたものを用いるのが好ましい。上記耐水性樹脂被覆層とは、原紙（紙基体）上に設けられる耐水性樹脂からなる層である。上記耐水性樹脂としては、ポリオレフィンが好ましい。本発明の支持体に、原紙（紙基体）の両面にポリオレフィンをラミネートしてなる基材を用いると、本発明の支持体の表面平滑性が向上し、画像濃度に起因して発生する画像部の厚みの高低差、いわゆるブリスターを軽減できる。上記ポリオレフィンとしては、ポリエチレンを好適に用いることができる。

#### 【0045】

上記耐水性樹脂被覆層はラミネート処理によって原紙（紙基体）の両面に形成することができる。上記ラミネート処理は、例えば、加工技術研究会編「新ラミネート加工便覧」に記載されたような公知の方法から適宜選択して採用することができ、いわゆるドライラミネーション、無溶剤型ドライラミネーション、ホットメルトラミネーション等の方法を採用することができる。例えば、ドライラミネーションによって上記耐水性樹脂被覆層を形成する場合は、例えば、ポリオレフィン樹脂フィルムの一面に、接着剤を塗布して、所望により乾燥し、原紙の表

面に熱圧着することによって、形成することができる。上記接着剤としては、溶剤型のビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ系樹脂、ゴム系樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。また、原紙の表面および／または裏面にコロナ放電処理を施し、耐水性樹脂被覆層との密着性を向上させてもよい。

#### 【0046】

また、基材上に塗布液を塗布して、遮断層または蛍光増白剤含有層を形成する前には、基材の表面を公知の方法により活性化処理する事が望ましい。上記活性化処理の方法としては、酸によるエッチング処理、ガスバーナーによる火焰処理、或いはコロナ放電処理、グロー放電処理等を用いることができるが、コストの面や簡便さの点から、米国特許第2,715,075号、同第2,846,727号、同第3,549,406号、同第3,590,107号等に記載されたコロナ放電処理によるのが好ましい。

#### 【0047】

本発明における遮断層および蛍光増白剤含有層等用の塗布液は、一般によく知られた塗布方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ドクターコート法、ワイヤーバーコート法、スライドコート法、グラビアコート法、または、米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等によって基材上に塗布することが出来る。また、必要に応じて、米国特許第2,761,791号、同第3,508,947号、同第2,941,898号、および同第3,526,528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁（1973年朝倉書店発行）等に記載された方法等により2層以上に分けて、同時に塗布することも可能であり、塗布量、塗布速度等に応じて適切な方法を選ぶことができる。

#### 【0048】

本発明に用いる塗布液に、顔料分散剤、増粘剤、流動変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、着色剤を必要に応じて適宜配合することは、特性を損なわぬ限り何らさしつかえない。

#### 【0049】

《感熱記録材料》



本発明の支持体は、熱の供与によって発色し得る感熱記録層を有する感熱記録材料用支持体として好適に用いることができる。

本発明の感熱記録材料は上述の本発明の支持体上に少なくとも 1 層の感熱記録層を有する。本発明の感熱記録材料は、支持体として、上記蛍光増白剤含有層と、上記遮断層とを有する本発明の支持体を用いることで、地肌の白色度および耐光性を向上させることができる。

#### 【0050】

##### <感熱記録層>

本発明の感熱記録材料を多色画像形成用の記録材料とする場合には、熱の供与によって相互に異なる色相に発色し得る感熱記録層を 2 以上形成する。特に、多色用の記録材料では、各々の記録層に供与するエネルギーに高低の差をもたせて、所望の色に発色させるため、高印字エネルギーの印画時にブリスターの発生が顕著となるが、本発明の支持体を用いると、本発明の支持体のガス（水蒸気）透過性抑制効果によってブリスターの発生を効果的に抑制することができ、多色画像の画質を良好に維持することができる。

#### 【0051】

本発明の感熱記録材料を多色用の記録材料とする場合、例えば、シアン、マゼンタ、イエローに各々発色する感熱記録層を形成することで、フルカラーの画像を形成し得る感熱記録材料とすることができる。また、多色用の感熱記録材料については、特開平 11-34495 号公報第 36 欄～第 38 欄に記載の構成例および記録方法を本発明に適用することができる。

#### 【0052】

上記感熱記録層は、常温・常圧状態では無色であり、熱および／または圧力の供与によって発色反応を起こす発色成分を含有するのが好ましい。上記発色成分としては、下記（a）～（r）の組み合わせが挙げられる。

（a）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ。

（b）ジアゾ化合物とカップリング成分（以下、「カップラー化合物」という場合がある。）との組合せ。

（c）ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機酸金属塩と、プロトカテキン酸、

スピロインダン、ハイドロキノン等の還元剤との組合せ。

(d) ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸鉄塩と、タンニン酸、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。

(e) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀塩のような有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属硫化物との組合せ、または上記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。

### 【0053】

(f) 銀、鉛、水銀、ナトリウム等の硫酸塩等の重金属硫酸塩と、ナトリウムテトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。

(g) ステアリン酸第二鉄等の脂肪族第二鉄塩と、3,4-ヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(h) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機酸金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。

(i) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。

(j) カプロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。

### 【0054】

(k) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪族重金属塩とジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(l) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成するもの。

(m) ホルマザン化合物と還元剤および／または金属塩との組合せ。

(n) 保護された色素（またはロイコ色素）プレカーサと脱保護剤との組合せ。

(o) 酸化型発色剤と酸化剤との組合せ。

(p) フタロニトリル類とジイミノイソインドリン類との組合せ。（フタロシ

アニンが生成する組合せ。)

(q) イソシアナート類とジイミノイソインドリン類との組合せ(着色顔料が生成する組合せ)。

(r) 顔料プレカーサーと酸または塩基との組合せ(顔料が形成する組合せ)。

#### 【0055】

上記発色成分としては、(a) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、および(b) ジアゾ化合物とカップリング成分との組合せが特に好ましい。上記電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物、ジアゾ化合物、およびカップリング成分については、特開平11-34495号公報等に記載のものを適宜選定して用いることができる。

#### 【0056】

[その他]

本発明の記録材料用支持体は、上記の他にも、ハロゲン化銀写真、インクジェット受像紙、静電記録用受像紙等の記録材料に用いることも可能である。

#### 【0057】

##### 【実施例】

以下、本発明の具体的態様を実施例に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例中の「部」は特に断りのない限り全て「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。

#### 【0058】

[実施例1]

<記録材料用支持体の作製>

坪量170 g/m<sup>2</sup>の紙基体の記録層反対面に印刷、乾燥させた後、高密度ポリエチレン(HDPE)と、低密度ポリエチレン(LDPE)の混合樹脂を溶融押し出しラミネートし冷却エンボスロールで型付けした。次に記録層塗布面に二酸化チタンをポリエチレンに対して12%含有するLDPE混合物を30 μmの厚みでラミネートし、冷却エンボスロールで型付けし、基材を作製した。次いで、基材のポリエチレン表面層にグロー放電処理を施した後、下記蛍光増白剤含有

層用塗布液 A および下記遮断層用塗布液 B を、グラビア塗布機を用いて順次塗布乾燥し、厚み  $0.28\text{ }\mu\text{m}$  の蛍光増白剤含有層上に厚み  $3.4\text{ }\mu\text{m}$  の遮断層を形成して、実施例 1 の記録材料用支持体を得た。

#### 【0059】

##### < 蛍光増白剤含有層用塗布液 A の調製 >

まず、①水および②メタノールに③ポリビニルピロリドン（PVP-K30、ISP 社製）を加え十分攪拌混合し、ポリビニルピロリドンを溶解した。

次いで、④蛍光増白剤（商品名：Tinopal SFP、チバスペシャリティケミカルズ（株）製）を添加した。その後液温を  $30^{\circ}\text{C}$  ～  $35^{\circ}\text{C}$  に保ち、蛍光増白剤含有層用塗布液 A を得た。

#### 【0060】

##### [ 蛍光増白剤含有層用塗布液 A の組成 ]

①水	24.33 部
②メタノール	24.33 部
③ポリビニルピロリドン	1.01 部
④蛍光増白剤	0.27 部

#### 【0061】

##### < 遮断層用塗布液 B の調製 >

まず、①15% のゼラチン溶液に、②水を加え  $50^{\circ}\text{C}$  に加熱した後十分攪拌混合した。

次いで、③フッ素系界面活性剤（商品名：サーフロン S-131、旭硝子（株）製）を添加した。その後液温を  $40^{\circ}\text{C}$  に保ち、遮断層用塗布液 B を得た。

#### 【0062】

##### [ 遮断層用塗布液 B の組成 ]

①ゼラチン溶液（15% 溶液）	53.33 部
②水	142.41 部
③フッ素系界面活性剤	0.26 部

#### 【0063】

##### [ 実施例 2 ]

実施例 1 における遮断層用塗布液 B を下記組成の遮断層用塗布液 C に変更した以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 の記録材料用支持体を得た。

#### 【0064】

##### <遮断層用塗布液 C の調製>

まず、① 12.85% のアセトアセチル変性 PVA 溶液（ケン化度：95～97%、重合度：1000、商品名：ゴーセファイマー Z-210、日本合成化学工業（株）製）に、② 水を加え十分攪拌混合した。

次いで、③ フッ素系界面活性剤（商品名：サーフロン S-131、旭硝子（株）製）を添加した。その後液温を 30℃～35℃ に保ち、遮断層用塗布液 C を得た。

#### 【0065】

##### [遮断層用塗布液 C の組成]

① アセトアセチル変性 PVA 溶液（12.85% 溶液）	62.11 部
② 水	133.63 部
③ フッ素系界面活性剤	0.26 部

#### 【0066】

##### [実施例 3]

実施例 1 における遮断層用塗布液 B を下記組成の遮断層用塗布液 D に変更し、厚みが 0.86  $\mu\text{m}$  の遮断層を形成した以外は実施例 1 と同様にして実施例 3 の記録材料用支持体を得た。

#### 【0067】

##### <遮断層用塗布液 D の調製>

まず、① 12.85% のアセトアセチル変性 PVA 溶液（ケン化度：95～97%、重合度：1000、商品名：ゴーセファイマー Z-210、日本合成化学工業（株）製）に、② 水および③ メタノールを加え十分攪拌混合した。

次いで、④ 水膨潤性合成雲母分散液（アスペクト比：1000、商品名：ソマシフ MEB-3（8% 溶液）、コープケミカル社製、平均粒子径 2.0  $\mu\text{m}$  の雲母分散液）を加え十分に攪拌した後、⑤ エチレンオキサイド系界面活性剤（1.66% メタノール溶液、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$ ）、および⑥ 1N 水酸

化ナトリウム水溶液、をさらに添加した。その後、液温を30℃～35℃に保ち、遮断層用塗布液Dを得た。

#### 【0068】

〔遮断層用塗布液Dの組成〕

①アセトアセチル変性PVA溶液（12.85%溶液）	89.30部
②水	14.68部
③メタノール	85.98部
④水膨潤性合成雲母分散液	16.88部
⑤エチレンオキサイド系界面活性剤	2.77部
⑥1N水酸化ナトリウム水溶液	0.40部

#### 【0069】

〔実施例4〕

実施例1における遮断層用塗布液Bを上記組成の遮断層用塗布液Dに変更し、上記蛍光増白剤含有層用塗布液Aおよび上記遮断層用塗布液Dを、塗布液D、塗布液A、塗布液Dの順にグラビア塗布機を用いて塗布乾燥し、基材上に、厚み0.86μmの遮断層、厚み0.28μmの蛍光増白剤含有層、厚み0.86μmの遮断層をこの順で形成した以外は実施例1と同様にして実施例4の記録材料用支持体を得た。

#### 【0070】

〔実施例5〕

実施例3において、蛍光増白剤含有層用塗布液Aを下記組成の蛍光増白剤含有層用塗布液Eに変更し、遮断層用塗布液Dを下記組成の遮断層用塗布液Fに変更し、厚み0.4μmの蛍光増白剤含有層および厚み0.86μmの遮断層を形成した以外は実施例3と同様にして実施例5の記録材料用支持体を得た。

#### 【0071】

＜蛍光増白剤含有層用塗布液Eの調製＞

まず、①12.85%のアセトアセチル変性PVA溶液（ケン化度：95～97%、重合度：1000、商品名：ゴーセファイマーZ-210、日本合成化学工業（株）製）に、②水および③メタノールを加え十分攪拌混合した。

次いで、④蛍光増白剤（商品名：K a y c o l l B X N L、日本曹達（株）製）を添加した。その後液温を30℃～35℃に保ち、蛍光増白剤含有層用塗布液Eを得た。

#### 【0072】

〔蛍光増白剤含有層用塗布液Eの組成〕

①アセトアセチル変性PVA溶液（12.85%溶液）	37.71部
②水	141.51部
③メタノール	117.71部
④蛍光増白剤	3.06部

#### 【0073】

〔遮断層用塗布液Fの組成〕

①アセトアセチル変性PVA溶液（12.85%溶液）	214.32部
②水	35.23部
③メタノール	203.36部
④水膨潤性合成雲母分散液	40.5部
⑤エチレンオキサイド系界面活性剤	6.64部
⑥1N水酸化ナトリウム水溶液	0.95部

#### 【0074】

〔実施例6〕

実施例5において、上記遮断層用塗布液Fおよび上記蛍光増白剤含有層用塗布液Eを、塗布液F、塗布液Eの順にグラビア塗布機を用いて塗布乾燥し、基材上に、厚み0.86μmの遮断層、厚み0.4μmの蛍光増白剤含有層をこの順で形成した以外は実施例5と同様にして実施例6の記録材料用支持体を得た。

#### 【0075】

〔実施例7〕

実施例5において、上記遮断層用塗布液Fおよび上記蛍光増白剤含有層用塗布液Eを、塗布液F、塗布液E、塗布液Fの順にグラビア塗布機を用いて塗布乾燥し、基材上に、厚み0.86μmの遮断層、厚み0.4μmの蛍光増白剤含有層、厚み0.86μmの遮断層をこの順で形成した以外は実施例5と同様にして実

施例 7 の記録材料用支持体を得た。

【0076】

[実施例 8]

実施例 5 において、蛍光増白剤含有層用塗布液 E を下記組成の蛍光増白剤含有層用塗布液 G に変更し、上記遮断層用塗布液 F および上記蛍光増白剤含有層用塗布液 G を、塗布液 F、塗布液 G、塗布液 F の順にグラビア塗布機を用いて塗布乾燥し、基材上に、厚み  $0.86\ \mu\text{m}$  の遮断層、厚み  $0.8\ \mu\text{m}$  の蛍光増白剤含有層、厚み  $0.86\ \mu\text{m}$  の遮断層をこの順で形成した以外は実施例 5 と同様にして実施例 8 の記録材料用支持体を得た。

【0077】

[蛍光増白剤含有層用塗布液 G の組成]

①アセトアセチル変性 PVA 溶液 (12.85% 溶液)	62.85 部
②水	235.86 部
③メタノール	196.19 部
④蛍光増白剤	5.1 部

【0078】

[実施例 9]

実施例 5 において、蛍光増白剤含有層用塗布液 E を下記組成の蛍光増白剤含有層用塗布液 H に変更し、上記遮断層用塗布液 F および上記蛍光増白剤含有層用塗布液 H を、塗布液 F、塗布液 H、塗布液 F の順にグラビア塗布機を用いて塗布乾燥し、基材上に、厚み  $0.86\ \mu\text{m}$  の遮断層、厚み  $1.6\ \mu\text{m}$  の蛍光増白剤含有層、厚み  $0.86\ \mu\text{m}$  の遮断層をこの順で形成した以外は実施例 5 と同様にして実施例 9 の記録材料用支持体を得た。

【0079】

[蛍光増白剤含有層用塗布液 H の組成]

①アセトアセチル変性 PVA 溶液 (12.85% 溶液)	125.7 部
②水	171.71 部
③メタノール	192.38 部
④蛍光増白剤	10.2 部



## 【0080】

## [比較例 1]

実施例 1 において、遮断層を設けず、基材上に蛍光増白剤含有層用塗布液 A を塗布乾燥し、厚みが  $0.28\ \mu\text{m}$  の蛍光増白剤含有層のみを形成した以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 の記録材料用支持体を得た。

## 【0081】

## [比較例 2]

比較例 1 において、蛍光増白剤含有層用塗布液 A を上記蛍光増白剤含有層用塗布液 G に変更して、厚みが  $0.8\ \mu\text{m}$  の蛍光増白剤含有層を形成した以外は比較例 1 と同様にして比較例 2 の記録材料用支持体を得た。

## 【0082】

## [比較例 3]

比較例 1 において、蛍光増白剤含有層用塗布液 A を上記蛍光増白剤含有層用塗布液 E に変更して、厚みが  $0.4\ \mu\text{m}$  の蛍光増白剤含有層を形成した以外は比較例 1 と同様にして比較例 3 の記録材料用支持体を得た。

## 【0083】

## 《評価》

上記より得られた各記録材料用支持体について蛍光強度残存率を測定し、これを耐光性に指標とした。尚、蛍光強度残存率の高いものほど耐光性に優れている。

## 【0084】

## ～蛍光強度残存率の測定～

まず、カラーアナライザー C2000S（光源 D65：日立（株）製）を用いて、記録材料用支持体の  $435\text{nm}$  における反射率（ $R_1$ ）と、下塗層を形成する前の上記基材の  $435\text{nm}$  における反射率（ $R_0$ ）とを測定し、その差（ $R_1 - R_0$ ）をフレッシュ蛍光強度（X）とした。

ついで、記録材料用支持体をキセノンウエザーオメーター Ci5000（アトラス社製）にて 72 時間曝光照射し、同様に  $435\text{nm}$  における反射率（ $R_2$ ）を測定した。これと、上記下塗層を形成する前の基材の反射率（ $R_0$ ）との差（

$R_2 - R_0$  を曝光後蛍光強度（Y）として、下記の式に従って蛍光強度残存率を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{蛍光強度残存率（\%）} = [ (\text{曝光後蛍光強度（Y）} / \text{フレッシュ蛍光強度（X）} ) \times 100 ]$$

【 0 0 8 5 】

【表 1】

	遮断層(基材側)				蛍光増白剤含有層				遮断層(基材と反対側)				蛍光強度残存率 (%)
	塗布液	厚み ( $\mu\text{m}$ )	水溶性 高分子	雲母添加率 (%)	塗布液	蛍光増白剤量 ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	厚み ( $\mu\text{m}$ )	水溶性 高分子	塗布液	厚み ( $\mu\text{m}$ )	水溶性 高分子	雲母添加率 (%)	
実施例 1	—	—	—	—	A	56	0.28	PVP	B	3.4	ゼラチン	0	50
実施例 2	—	—	—	—	A	56	0.28	PVP	C	3.4	PVA	0	92
実施例 3	—	—	—	—	A	56	0.28	PVP	D	0.86	PVA	10.5	77
実施例 4	D	0.86	PVA	10.5	A	56	0.28	PVP	D	0.86	PVA	10.5	95
実施例 5	—	—	—	—	E	60	0.4	PVA	F	0.86	PVA	10.5	60
実施例 6	F	0.86	PVA	10.5	E	60	0.4	PVA	—	—	—	—	64
実施例 7	F	0.86	PVA	10.5	E	60	0.4	PVA	F	0.86	PVA	10.5	84
実施例 8	F	0.86	PVA	10.5	G	120	0.8	PVA	F	0.86	PVA	10.5	89
実施例 9	F	0.86	PVA	10.5	H	240	1.6	PVA	F	0.86	PVA	10.5	90
比較例 1	—	—	—	—	A	56	0.28	PVP	—	—	—	—	17
比較例 2	—	—	—	—	G	120	0.8	PVA	—	—	—	—	24
比較例 3	—	—	—	—	E	60	0.4	PVA	—	—	—	—	6

※ PVP: ポリビニルピロリドン(PVP-K30、ISP社製)  
PVA: ポリビニルアルコール(ゴーセフアイマーズ-210、日本合成化学工業(株)製)

【0086】

表 1 から、本発明の記録材料用支持体は、比較例の記録材料用支持体に比して耐光性（蛍光強度残存率）が高いことがわかる。

これに対し、遮断層を設けなかった比較例の記録材料用支持体は、実施例に比して耐光性が著しく低下しているのがわかる。

#### 【0087】

[実施例 10]

《感熱記録材料の作製》

〔記録層用塗布液 A の調製〕

－電子供与性染料前駆体カプセル液の調製－

電子供与性染料前駆体としてクリスタルバイオレットラクトン 3.0 部を酢酸エチル 20 部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを 20 部添加し、加熱して均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物 20 部をこの溶液にさらに添加し、均一に攪拌し、電子供与性染料前駆体溶液を得た。

別途、ゼラチンの 6 % 水溶液 54 部を用意し、上記電子供与性染料前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 68 部を加え均一化した後、攪拌しながら 50℃ に昇温し 3 時間カプセル化反応を行わせ目的の電子供与性染料前駆体カプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は 1.6  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0088】

－電子受容性化合物分散液の調製－

電子受容性化合物としてビスフェノール A 30 部をゼラチン 4 % 水溶液 150 部中に加えてボールミルにて 24 時間分散して、電子受容性化合物分散液を調製した。分散液中の電子受容性化合物の平均粒子径は 1.2  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0089】

－塗液の調製－

ついで、上記電子供与性染料前駆体カプセル液および上記電子受容性化合物分散液を、電子供与性染料前駆体／電子受容性化合物の比率が 1 / 2 となるように混合し、目的の記録層用塗布液 A を調製した。

## 【0090】

〔記録層用塗布液 B の調製〕

ージアゾニウム塩化合物カプセル液 b の調製ー

ジアゾニウム塩化合物として 4- (N- (2- (2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ) ブチリル) ピペラジノベンゼン) ジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート 2.0 部を、酢酸エチル 20 部に溶解し、さらに高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを 20 部添加し、加熱して均一に混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物 15 部をこの溶液に更に添加し、均一に攪拌し、ジアゾニウム塩化合物溶液を得た。

別途、ゼラチンの 6% 水溶液 54 部を用意し、上記ジアゾニウム塩化合物溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 68 部を加え均一化した後、攪拌しながら 40℃ に昇温し、3 時間カプセル化反応を行わせ目的のジアゾニウム塩化合物カプセル液 b を得た。カプセルの平均粒径は 1.1  $\mu$ m であった。

## 【0091】

ーカプラー乳化液 b の調製ー

カプラーとして 1- (2'-オクチルフェニル) -3-メチル-5-ピラズロンを 2 部、1, 2, 3-トリフェニルグアニジン 2 部、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル) -2-エチルヘキサン 2 部、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール 4 部、2-エチルヘキシル-4-ヒドロキシベンゾエート 4 部、トリクレジルホスフェート 0.3 部、マレイン酸ジエチル 0.1 部、70% ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウムメタノール溶液 1 部を酢酸エチル 10 部中に溶解し、この溶液を 8% ゼラチン水溶液 80 部に添加しホモジナイザーで 10 分間乳化した後、酢酸エチルを除去して目的のカプラー乳化液 b を得た。

## 【0092】

ー塗液の調製ー

ついで、上記のジアゾニウム塩化合物カプセル液 b および上記カプラー乳化液 b をジアゾニウム塩化合物、カプラーの比率が 2/3 となるように混合し、目的

の記録層用塗布液 B を調製した。

### 【0093】

〔記録層用塗布液 C の調製〕

—ジアゾニウム塩化合物カプセル液 c の調製—

ジアゾニウム塩化合物として 2, 5-ジブトキシ-4-トリルチオベンゼンジ  
アゾニウムヘキサフルオロフォスフェート 3.0 部を酢酸エチル 20 部に溶解し  
、さらに高沸点溶媒であるアルキルナフタレンを 20 部添加し、加熱して均一に  
混合した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロール  
プロパン付加物 15 部をこの溶液に更に添加し、均一に攪拌し、ジアゾニウム塩  
化合物溶液得た。

別途、ゼラチンの 6% 水溶液 54 部を用意し、上記ジアゾニウム塩化合物溶液  
を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水 68 部を加え  
均一化した後、攪拌しながら 40℃ に昇温し、3 時間カプセル化反応を行わせ目  
的のジアゾニウム塩化合物カプセル液 c を得た。カプセルの平均粒径は 1.0  $\mu$   
m であった。

### 【0094】

—カプラー乳化液 c の調製—

カプラーとして 2-クロロ-5-(3-(2, 4-ジ-tert-ペンチル)  
フェノキシプロピルアミノ)アセトアセトアニリド 2 部、1, 2, 3-トリフェ  
ニルグアニジン 2 部、1, 1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサ  
ン 2 部、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール 4 部、  
2-エチルヘキシル-4-ヒドロキシベンゾエート 4 部、トリクレジルホスフェ  
ート 0.3 部、マレイン酸ジエチル 0.1 部、70%ドテシルベンゼンスルホン  
酸カルシウムメタノール溶液 1 部を酢酸エチル 10 部中に溶解し、この溶液を 8  
%ゼラチン水溶液 80 部に添加しホモジナイザーで 10 分間乳化した後、酢酸エ  
チルを除去して目的のカプラー乳化液 c を得た。

### 【0095】

—塗液の調製—

ついで、上記のジアゾニウム塩化合物カプセル液 c およびカプラー乳化液 c を

ジアゾニウム塩化合物／カプラーの比率が4／5となるように混合し、目的の記録層用塗布液Cを調製した。

#### 【0096】

〔光透過率調整層用塗布液の調製〕

－紫外線吸収剤前駆体カプセル液の調製－

酢酸エチル30部に、紫外線吸収剤前駆体として〔2-アリル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-tert-オクチルフェニル〕ベンゼンスルホナート10部、2,5-ジ-tert-オクチル-ハイドロキノン3部、トリクレジルフォスフェート2部、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー4部を溶解した。カプセル壁剤として、キシリレンジイソシアナート／トリメチロールプロパン付加物20部をこの溶液にさらに添加し、均一に攪拌し、紫外線吸収剤前駆体溶液を得た。

別途、イタコン酸変性ポリビニルアルコール8%水溶液200部を用意し、上記紫外線吸収剤前駆体溶液を添加し、ホモジナイザーにて乳化分散した。得られた乳化液に水120部を加え均一化した後、攪拌しながら、40℃に昇温し、3時間カプセル化反応を行わせ目的の紫外線吸収剤前駆体カプセル液を得た。カプセルの平均粒子径は0.3  $\mu$ mであった。

#### 【0097】

－塗液の調製－

上記紫外線吸収剤前駆体カプセル液100部に、2%〔4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン〕ブチルスルホン酸ナトリウム水溶液10部を添加し、光透過率調整層用塗布液を得た。

#### 【0098】

(中間層用塗布液の調製)

10%ゼラチン水溶液100部に、2%(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホン酸ナトリウム2部を添加し中間層用塗布液を調製した。

#### 【0099】

(保護層用塗布液の調製)

5.0%エチレン変性ポリビニルアルコール水溶液61部に、20.5%ステアリン酸亜鉛分散液(ハイドリンF115、中京油脂社製)を2.0部添加し、

2% (4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン) ブチルスルホン酸ナトリウム水溶液 8.4 部、フッ素系離型剤 (ME-313、ダイキン社製) 8.0 部、小麦粉澱粉 0.5 部を添加し均一に攪拌し、PVA 液を調製した。別途、20% カオグロス (白石工業社製) 水溶液 12.5 部、10% ポリビニルアルコール (PVA105、クラレ (株) 社製) 1.25 部、2% ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液 0.39 部を混合し、ダイノミルにて分散し顔料液を調製した。上記 PVA 液 80 部に、上記顔料液 4.4 部を添加して保護層用塗布液を得た。

### 【0100】

#### 〔感熱記録層の形成〕

実施例 5 の記録材料用支持体上に、下層から記録層 A、中間層、記録層 B、中間層、記録層 C、光透過率調整層、保護層の順に、60 m/min の塗布速度で 7 層同時に連続塗布し、30℃-30% および 40℃-30% の条件でそれぞれ乾燥して実施例 10 の多色感熱記録材料を得た。固形分塗布量は記録層 A 6.0 g/m<sup>2</sup>、中間層 3.0 g/m<sup>2</sup>、記録層 B 6.0 g/m<sup>2</sup>、中間層 3.0 g/m<sup>2</sup>、記録層 C 5.0 g/m<sup>2</sup>、光透過率調整層 3.0 g/m<sup>2</sup>、保護層 1.5 g/m<sup>2</sup> となるように塗布した。

### 【0101】

#### 〔実施例 11~14〕

実施例 10 において用いた実施例 5 の記録材料用支持体を、それぞれ実施例 6~9 の記録材料用支持体に変更した以外は実施例 10 と同様にして、実施例 11~14 の多色感熱記録材料を得た。

### 【0102】

#### 〔比較例 4〕

実施例 10 において用いた実施例 5 の記録材料用支持体を、比較例 2 の記録材料用支持体に変更した以外は実施例 10 と同様にして、比較例 4 の多色感熱記録材料を得た。

### 【0103】

#### 《評価》

上記より得られた各多色感熱記録材料について地肌白色度および地肌耐光性の



評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【0 1 0 4】

(地肌白色度)

記録材料を発光中心波長 4 2 0 n m、出力 4 0 W の紫外線ランプ下で 1 5 秒間照射し、続いて発光中心波長 3 6 5 n m、出力 4 0 W の紫外線ランプ下で 1 5 秒間照射した。照射後、地肌部を X r i t e 社製、カラー透過・反射濃度計 3 1 0 にてイエロー濃度を測定した。測定した記録材料のイエロー濃度を地肌白色度とした。

【0 1 0 5】

(地肌耐光性)

得られた記録材料を、発光中心波長 4 2 0 n m、出力 4 0 W の紫外線ランプ下で 1 5 秒間照射し、続いて発光中心波長 3 6 5 n m、出力 4 0 W の紫外線ランプ下で 1 5 秒間照射した。照射後、地肌部を X r i t e 社製、カラー透過・反射濃度計 3 1 0 にて、照射後の記録材料のイエロー濃度 (X) を測定した。次いで、更に記録材料をキセノンウエザーオメーター C 1 5 0 0 0 (アトラス社製) にて 1 2 0 時間照射した後に、同様にイエロー濃度 (Y) を測定した。キセノンウエザーオメーター C 1 5 0 0 0 照射前後の濃度差を地肌耐光性とした。

地肌耐光性 = 照射後のイエロー濃度 (Y) - 照射前イエロー濃度 (X)

【0 1 0 6】

【表 2】

	記録材料用支持体	地肌白色度	地肌耐光性
実施例 10	実施例 5 の支持体	0. 057	0. 075
実施例 11	実施例 6 の支持体	0. 046	0. 073
実施例 12	実施例 7 の支持体	0. 052	0. 080
実施例 13	実施例 8 の支持体	0. 031	0. 049
実施例 14	実施例 9 の支持体	0. 031	0. 039
比較例 4	比較例 2 の支持体	0. 035	0. 135

【0 1 0 7】

**【発明の効果】**

第 1 の本発明によれば、耐光性に優れ、記録材料の支持体として用いた際に記録材料の地肌白色度および地肌耐光性を向上させることのできる記録材料用支持体を提供することができる。

また、第 2 の本発明によれば、定着性に優れ、地肌白色度が高く、優れた地肌耐光性を有する感熱記録材料を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】 本発明の記録材料用支持体の層構成を示す概略断面図である。

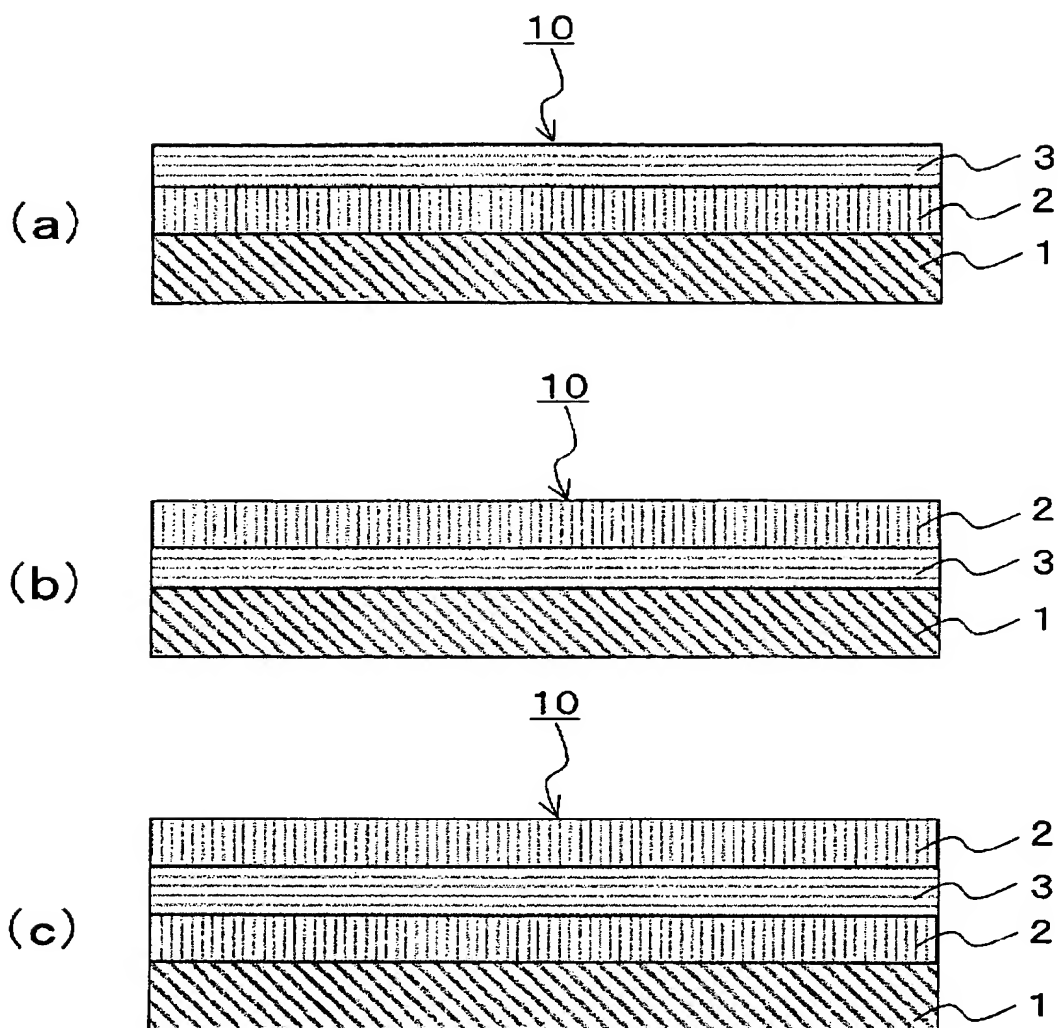
**【符号の説明】**

- 1 基材
- 2 遮断層
- 3 蛍光増白剤含有層

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐光性に優れ、記録材料の支持体として用いた際に記録材料の地肌白色度および地肌耐光性を向上させることのできる記録材料用支持体およびこれを用いた感熱記録材料を提供すること。

【解決手段】 基材 1 上に、蛍光増白剤を含有する蛍光増白剤含有層 3 を有する記録材料用支持体であって、前記蛍光増白剤含有層 3 と基材 1 との間、および、前記蛍光増白剤含有層 3 の前記基材 1 が設けられていない側、の少なくともいずれかに、+遮断層 2 を有することを特徴とする記録材料用支持体、並びに、これを用いた感熱記録材料である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 9 0 0 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社